

JP9230594

Title:
PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photopolymerizable composition very high in sensitivity to lights in the visible wavelength region and superior in developability, ink receptivity, gradation, and printing resistance. **SOLUTION:** This photopolymerizable composition comprises an addition- polymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated bond, a photopolymerization initiator, and a copolymer comprises each one of the following compounds; (A) allyl acrylate or allyl methacrylate, (B) benzyl acrylate, benzyl methacrylate, hydroxy-alkyl methacrylate, or hydroxyalkyl acrylate, and (C) acrylic acid or methacrylic acid as structural units.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230594

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
7/00	5 0 3		7/00	5 0 3
7/027	5 0 1		7/027	5 0 1
	5 1 1			5 1 1
7/028			7/028	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-39903

(22) 出願日 平成8年(1996)2月27日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【要約】

【課題】 可視領域の光線に対して非常に高感度であり、現像性、インク着肉性、階調性、耐刷力に優れた光重合性組成物を提供することにある。

【解決手段】 エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、光重合開始剤、および (A) アリルアクリレートまたはアリルメタクリレート (B) ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、またはヒドロキシアルキルアクリレート、または (C) アクリル酸若しくはメタクリル酸の各群より少なくとも1種ずつ選ばれた成分を構成単位として有する共重合体を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、光重合開始剤、および
(A) アリルアクリレートまたはアリルメタクリレート
(B) ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、またはヒドロキシアルキルアクリレート、または(C) アクリル酸若しくはメタクリル酸の各群より少なくとも1種ずつ選ばれた成分を構成単位として有する共重合体を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性平版印刷版あるいはフォトレジスト等に用いられる光重合性組成物に関するものである。更に詳しくは、Ar+レーザーやFD-YAGレーザー等の可視領域の光線に対して極めて高感度であり、かつ現像性、インク着肉性、階調性、耐刷力に優れる光重合性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、光重合系を利用した画像形成法は多数知られており、印刷版、プリント回路、ホログラム記録、3次元造形等の広い分野に用いられている。例えば、印刷版を作成する方法として、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、有機高分子化合物、熱重合禁止剤からなる光重合性組成物を、支持体上に皮膜層として設け、所望画像を露光して露光部分を重合硬化させ、未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法が一般的に使用されている。これらの組成物の有機高分子として、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステルの共重合体を用いることは、従来、数多く知られており、例えば特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特開昭60-159743号および特開昭60-208748号の各公報に記載されている。また、アリル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体を光重合性組成物の有機高分子として用いることにより、硬化効率が高くなることも、特公平3-63740号公報に記載されている。しかし、これらの従来の組成物の性能は十分といえず、特に現像性、インク着肉性、階調性などの点で改良が望まれていた。また近年、光重合性感光材料を用いた高感度感材の研究が進み、種々の応用分野に適用されようとしている。その中でも特にレーザー直接製版システムは実用の領域に入ってきており、レーザーの発振波長、たとえばアルゴンイオンレーザーの488nm、FD-YAGレーザーの532nmに対応した高感度フォトリソマー系が強く要望されている。しかし、従来用いられてきた光重合性組成物は、感度、現像性、インク着肉性、階調性、耐刷力等の性能をすべてバランス良く兼ね備えているものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、可視領域の光線に対して非常に高感度であり、現像性、インク着肉性、階調性、耐刷力に優れる光重合性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討の結果、光重合性組成物のバインダーとして、特定の共重合成分を有し、特定の重量平均分子量を有する有機高分子化合物を使用することにより、感度、現像許容性、インク着肉性、階調性および耐刷性等の性能をバランスよく備え得ることを見いだし、本発明に到達した。

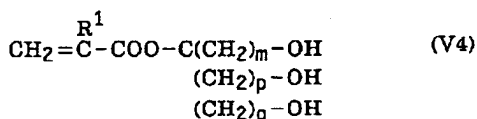
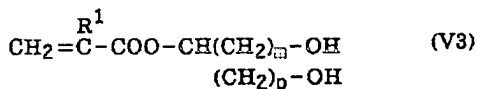
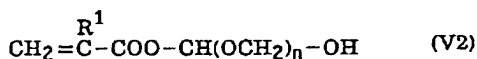
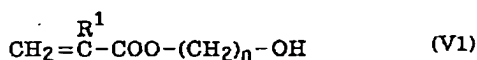
【0005】すなわち本発明は、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、光重合開始剤、および(A)アリルアクリレートまたはアリルメタクリレート(B)ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、またはヒドロキシアルキルアクリレート、または(C)アクリル酸若しくはメタクリル酸の各群より少なくとも1種ずつ選ばれた成分を構成単位として有する共重合体を含有することを特徴とする光重合性組成物であり、本発明により上記目的を満足する性能の光重合性組成物を得る事ができる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用する高分子バインダーは、(A)アリルアクリレートまたはアリルメタクリレート(B)ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、またはヒドロキシアルキルアクリレート(C)アクリル酸またはメタクリル酸の各群より少なくとも1種ずつ選ばれた成分を構成単位として有する共重合体を含有ものである。高分子バインダー共重合体は、重量平均分子量で10,000~300,000であるものが好ましい。本発明の共重合体は、通常のラジカル重合法によって製造することができ、一般的に懸濁重合法あるいは溶液重合法などを用いる。本発明において(B)の成分として用いられるヒドロキシアルキルメタクリレートまたはヒドロキシアルキルアクリレートは下記の一般式(V1)~(V4)で表すことができる。

【0007】

【化1】



【0008】式(V1)～(V4)において、R¹は水素、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基)であり、nは1～10の整数、m、p、qは0～9の整数を示す。本発明に使用される高分子バインダー(共重合体)中の単量体(A)、(B)、(C)の含有量の範囲としては、仕込量で表して(A)が20～90モル%、(B)が5～80モル%、(C)が3～40モル%である。より好ましい範囲としては、(A)が40～85モル%、(B)が20～70モル%、(C)が5～20モル%である。(A)は、感度、インク着肉性、階調性向上に寄与する成分であり、20モル%より少ないと感度、インク着肉性、階調性に劣ることがあり、90モル%より多いと現像性が悪くなる。(B)は、感度、膜強度、現像性に寄与する成分であり、5モル%より少ないと感度、膜強度に劣ることがある、80モル%より多いと、階調性およびインク着肉性が悪くなることがある。(C)は、現像性向上に寄与する成分であり、3モル%より少ないと現像性に劣る事があり、40モル%より多いと現像液への溶解性過多になり、現像時画像が消失しやすくなることがある。本発明に使用される高分子バインダー(共重合体)の使用量は、全成分に対して10～90%、好ましくは20～80%、更に好ましくは30～70%である。

【0009】次に、本発明で使用するエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物について説明する。本発明のエチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0010】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カル

ボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

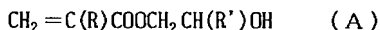
【0011】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0012】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0013】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0014】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0015】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

【0016】また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5~50重量%(以下%と略称する。)、好ましくは10~40%である。

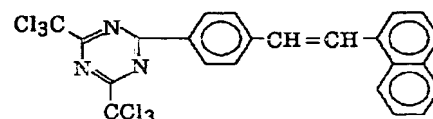
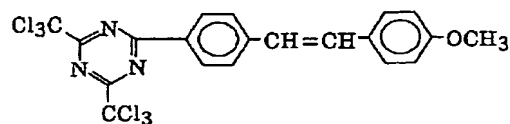
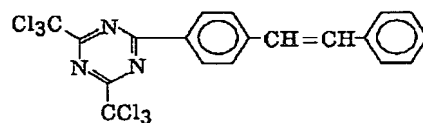
【0017】次に、本発明で使用される光重合開始剤について説明する。光重合開始剤としては、前記エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に可視領域の光線に対して感光性を有するものであれば好適に使用できる。また、本発明の光重合開始剤は、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。本発明で好ましく使用される光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルビミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、チタノセン化合物等を挙げることができる。

【0018】この内、特にトリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、特定のケトオキシム化合物、ヘキサアリアルビミダゾール、チタノセン化合物を用いた系が、感度、保存性、塗膜の基板への密着性等がよく好ま

しい。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α, α, β-トリクロルエチル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチルル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチルル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチルル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチルル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、たとえば下記の化合物を挙げることができる。

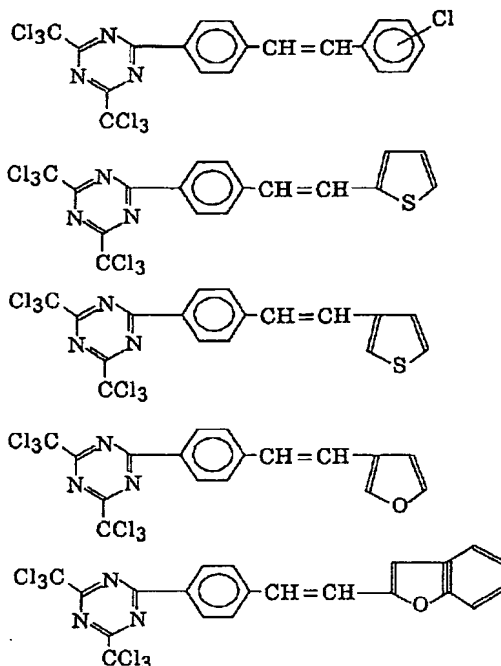
【0019】

【化2】

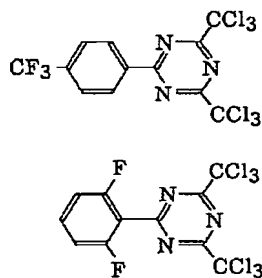


【0020】

【化3】



【0021】また、F.C.Schaefer等によるJ. Org. Chem.; 29, 1527 (1964) 記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。さらに特開昭62-58241号記載の化合物、たとえば下記の化合物を挙げることができる。



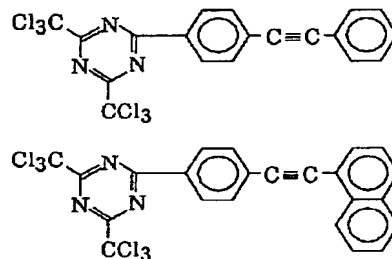
【0025】等を挙げることができる。本発明で好適に用いられるケトオキシム化合物としては、下記一般式【III】で示される化合物を挙げることができる。

【0026】

【化7】

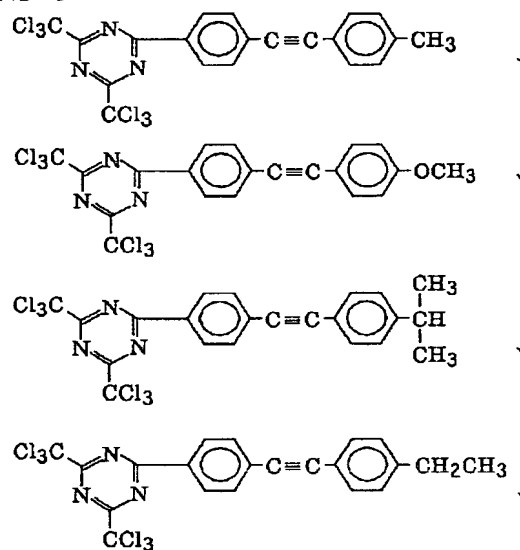
【0022】

【化4】



【0023】

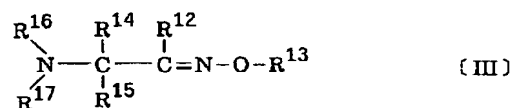
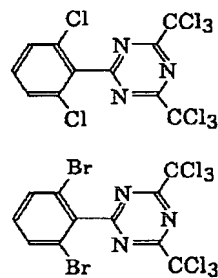
【化5】



更に特開平5-281728号記載の化合物、例えば

【0024】

【化6】



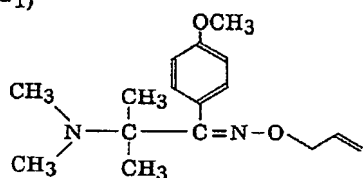
【0027】式中、 R^{12} 、 R^{13} は同一または異なり、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、或いは、ヘテロ環基を表す。 R^{14} 、 R^{15} は同一または異なり、水素原子、置換基を有していても良

く不飽和結合を含んでも良い炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基を表わす。また、 R^{14} 、 R^{15} は互いに結合して環を形成し、 $-O-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-S-$ 、及び/又は、 $-SO_2-$ を環の連結主鎖に含んでも良い炭素数2から8のアルキレン基を表す。 R^{16} 、 R^{17} は水素原子、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでも良い炭化水素基、或いは置換カルボニル基を表す。具体的な化合物として、以下のものを挙げることができるがこれに限定されるものではない。

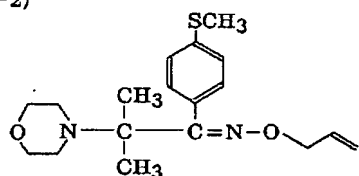
【0028】

【化8】

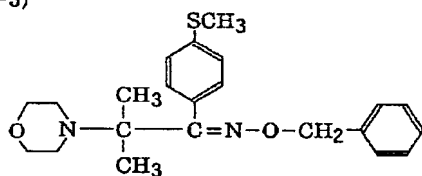
(III-1)



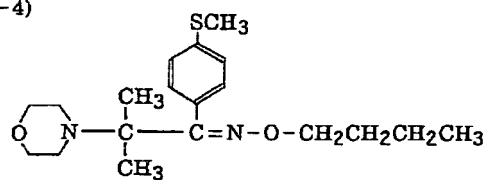
(III-2)



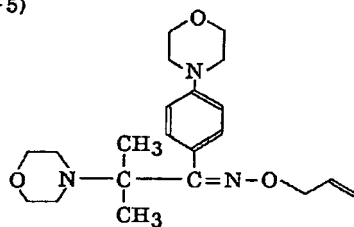
(III-3)



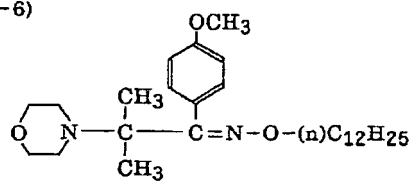
(III-4)



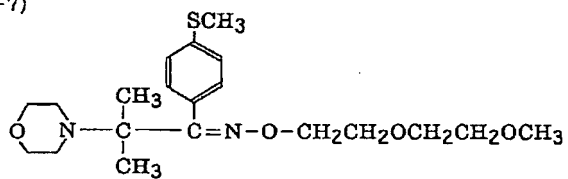
(III-5)



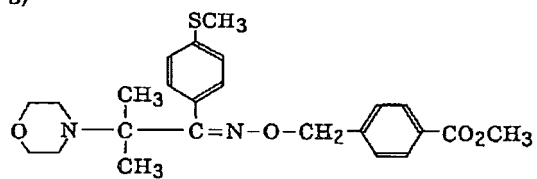
(III-6)



(III-7)

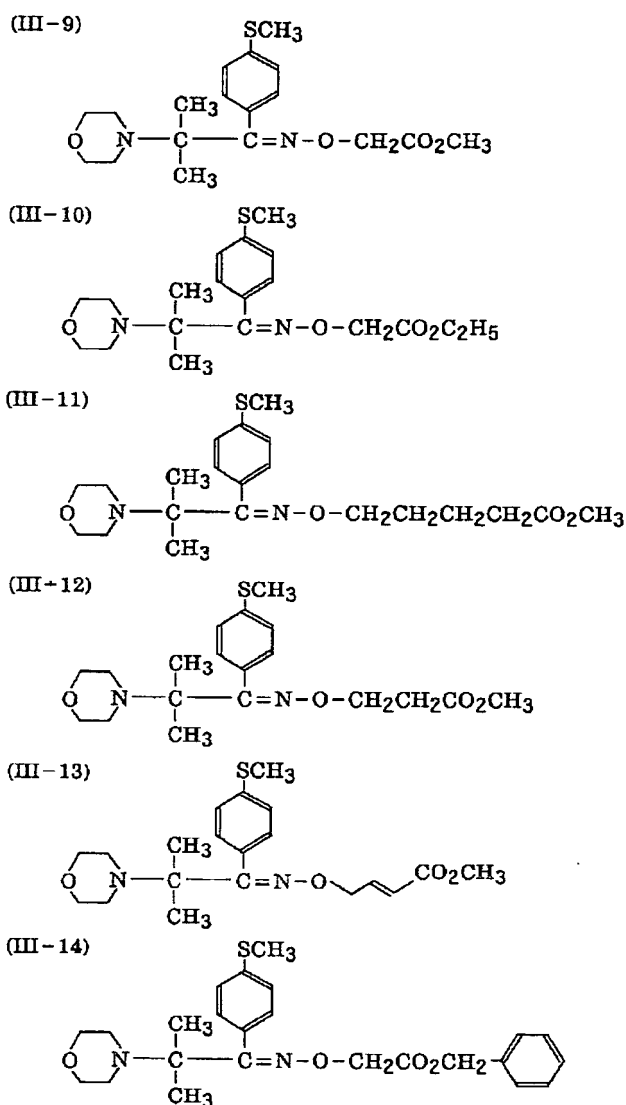


(III-8)



【0030】

【化10】



【0031】本発明に使用されるヘキサアリアルビイミダゾールとしては、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο, ο'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-トリフルオロメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ

フェニルビイミダゾール等が挙げられる。ケトオキシムエステルとしては、3-ベンゾイロキシミノブタン-2-オン、3-アセトキシミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシミノブタン-2-オン、2-アセトキシミノペンタン-3-オン、2-アセトキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-ポールエンシルホニルオキシミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。これらのビイミダゾール類は例えばBull. Chem. Soc. Japan, 33, 565 (1960) およびJ. Org. Chem, 36 (16) 2262 (1971) に開示されている方法により容易に合成することができる。

【0032】本発明のチタノセン化合物は、前記した増感色素との共存下で光照射した場合、活性ラジカルを産

生し得るチタノセン化合物であれば、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開平2-291号、特開平2-249号、特開平3-27393号、特開平3-12403号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。更に具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等を挙げることができる。これらの重合開始剤は単独種で1つまたは数個を併用して使用することができる。また、異種間で数個の化合物を併用することも可能である。これらの重合開始剤の使用量は、全成分に対して0.1~50重量%、好ましくは0.5~30重量%である。

【0033】次に、光重合開始剤と併用できる増感剤について説明する。本発明における増感剤とは、前述の活性剤と共存した場合、可視光線照射により、効果的に活性ラジカルを発生し得る化合物を意味している。代表的な増感剤の例としては、例えば、米国特許第3, 479, 195号明細書に開示されている様なロイコクリスタルバイオレットやロイコマラカイトグリーンの様なトリフェニルメタンロイコ色素、エリスロシンやエオシンの様な光還元性染料、米国特許第3, 549, 367号明細書、米国特許第3, 652, 275号明細書に開示されているミヒラズケトンやアミノステリルケトンの様なアミノフェニルケトン類、米国特許第4, 162, 162号明細書に見られるインダノン類、特開昭52-112681号公報等に記載のケトクマリン類、特開昭59-56403号公報で開示されているアミノステレン誘導体やアミノフェニルブタジエン誘導体、米国特許第4, 594, 310号明細書にみられるアミノフェニル複素環類、米国特許4, 966, 830号明細書に示されるジュロリジン複素環類、特開平5-241338号公報に示されるピロメテン系色素、特開平2-244050号公報、特開昭59-89303号公報、特開平5-72732号に示された2核または3核のメロ

シアニン色素、特開平5-8988号公報に示されたロダシアニン色素等が挙げられる。増感剤は、単独または2種以上を併用して用いることができる。増感剤の使用量は、全成分に対し0.1~20重量%、好ましくは0.3~10重量%である。

【0034】また、本発明においては、光重合性組成物の特性を修飾するためにその性能を損なわない程度、他の共重合可能な単量体を共重合させることも可能である。かかる共重合可能な単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル等のメタクリル酸エステル、塩化ビニル、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル等のビニル化合物をあげることができる。これらのモノマー成分の共重合体中の含有量としては、30モル%以内、このましくは20モル%以内の範囲で使用される。また本発明の前記共重合体の重量平均分子量は、10,000~300,000、好ましくは10,000~200,000、更に好ましくは20,000~150,000である。重量平均分子量が10,000より小さい場合には、現像液への溶解性が過多になるため、現像時、画像が消失しやすくなることがあり、また300,000より大きい場合には現像性が悪くなり地汚れを生じ易くなることがある。

【0035】以上、本発明の光重合性組成物の基本成分に述べてきたが、その他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%~約10重量%が好ましい。さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。着色剤としては例えばフクロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料及び顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%~約

5重量%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

【0036】本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2〜50重量%が適当である。その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m²〜約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5〜5g/m²である。

【0037】上記支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。該寸度的に安定な板状物としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などのような金属の板、さらに、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどがあげられる。これ

らの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0038】また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。さらに、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは蔞酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0039】また、米国特許第3,658,662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。更に、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

【0040】また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特願平5-304358号に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

【0041】これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を防止するため、例えばポリビニルアルコール特にケン化度99%以上のポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。この様な保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0042】また本発明の光重合性組成物は通常の光重

合反応に使用できる。さらに、印刷版、プリント基板等作成の際のフォトリソ等多方面に適用することが可能である。特に本発明の光重合性組成物の特徴である高感度性と可視光領域までの幅広い分光感度特性により、Ar⁺レーザー、YAG-SHG-レーザー等の可視光レーザー用の感光材料に適用すると良好な効果が得られる。

【0043】本発明の光重合性組成物を用いた感光材料は、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版の作成に使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液があげられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミン又はジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適用である。該アルカリ溶液の濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

【0044】また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3,37

5,171号および同第3,615,480号に記載されているものを挙げることができる。更に、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号に記載されている現像液も優れている。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

合成例1

窒素気流下で、メタノール250gにアリルメタクリレート75.6g、ベンジルメタクリレート35.2g、メタクリル酸メチル13.2g、アゾビスイソブチロニトリル1.0gを溶解、攪拌しながら70℃で、8時間反応させた。次に反応液を水中に投じ、共重合体を析出させた。これを濾取、乾燥し、共重合体を得た。分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定した結果、重量平均分子量は4.8万であった。

合成例2～15

合成例1と同様にして仕込モノマー組成比を変えて表1に示す共重合体を合成した。これらの共重合体の重量平均分子量を、合成例1と同じ方法で測定した。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

表 1

共重合体 No	モノマー組成(仕込モル比%)	重量平均 分子量
1	AllylMA/BzMA/MAA(60/20/20)	48,000
2	AllylMA/BzMA/MAA(80/10/10)	53,000
3	AllylMA/BzMA/MAA(70/20/10)	38,000
4	AllylMA/2-HEMA/MAA(60/20/20)	45,000
5	AllylMA/2-HEMA/MAA(60/20/20)	48,000
6	AllylMA/BzMA/2-HEMA/MAA(60/10/10/20)	32,000
7	AllylMA/BzMA/MAA/n-BuA(50/20/20/10)	70,000
8	AllylMA/BzMA/MAA/i-BuMA(50/20/20/10)	90,000
9	AllylMA/4-HBUA/MAA/MMA(50/20/20/10)	32,000
10	AllylMA/4-HBUA/MAA/AN(50/20/20/10)	48,000
11	BzMA/MAA(80/20)	45,000
12	2-HEMA/MAA(80/20)	32,000
13	AllylMA/MAA(80/20)	60,000
14	n-BuMA/2-HEMA/MAA(60/20/20)	46,000
15	i-BuMA/MMA/AA(60/20/20)	31,000

AllylMA : アリルメタクリレート

BzMA : ベンジルメタクリレート

MAA : メタクリル酸

2-HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

AA : アクリル酸

n-BuA : n-ブチルアクリレート

i-BuMA : iso-ブチルメタアクリレート

4-HBUA : 4-ヒドロキシブチルアクリレート

AN : アクリロニトリル

n-BuMA : n-ブチルメタクリレート

【0047】実施例1～10、比較例1～5
厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのバミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で洗浄後20%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_a = 12.7$ Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm²の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。その表面

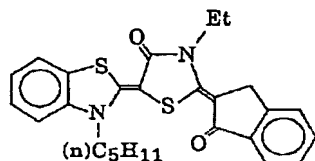
粗さを測定したところ、0.6 μ m (Ra表示)であった。引き続いて30%の硫酸水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20%硫酸水溶液中、電流密度2 A/dm²において陽極酸化皮膜が2.7 g/m²になるように2分間陽極酸化処理した。このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の感光性組成物を乾燥塗布重量が1.5 g/m²となるように塗布し、80℃2分間乾燥させ感光層を形成させた。

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
表2に記載のバインダー	2.0 g
下記に示すS-1	0.1 g
下記に示すS-2	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
銅フタロシアニン顔料(有機ポリマー分散)	0.1 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20.0 g

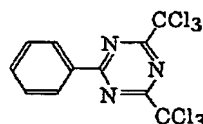
【0048】

【化11】

(S-1)



(S-2)



1 K珪酸カリウム
水酸化カリウム
C₁₂H₂₅-C₆H₄-O-C₆H₄-SO₃Na
水

30 g
15 g
3 g
1000 g

【0050】以下の項目について評価したのでその結果を表2に示す。

1. 感度 ステップタブレットのクリア部段数で示した。段数が高い方が感度の高いことを示す。
2. 階調性 ステップタブレットのベタ部段数とクリア部段数の差で判定した。差が小さいほど中間調の長さが短く、階調性が優れていることを意味する。
3. 現像許容性

【0049】この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル%、重合度1000）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2 g/m²となるように塗布し、100℃/2分間乾燥させた。次ぎに得られた感光性平版印刷版表面に1階増す毎に光量が1/1.4ずつ減衰するステップタブレット（富士フイルム写真株式会社製）を密着させ、その上から感光膜表面の照度が0.0132mW/cm²になるように光量を調整し30秒露光した。用いた可視光としてはキセノンランプを光源とし、ケンコー光学フィルターBP-48を通して得た単色光を用いた。その後、100℃で1分間加熱を行い、下記の現像液に25℃、20秒間浸漬して現像した。

現像時間を変化させて現像し、現像インキPI-2（富士写真フイルム（株）のエマルジョン型インキ）をスポンジを用いて、版上に塗布し、その後水洗して非画像部上のインキを除去した。この時ベタ部に完全にインキがのり、かつ、非画像部がインキで汚れない現像時間を測定した。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

表 2

	共重合体 No	感度 クリア部の ステップ	階調性 クリア部とベタ部 とのステップの差	現像許容性 (時間)
実施例1	1	8.5	3.5	10秒～6分
実施例2	2	9.0	3.0	20秒～8分
実施例3	3	9.0	3.0	20秒～8分
実施例4	4	8.0	4.0	10秒～4分
実施例5	5	8.5	4.0	10秒～5分
実施例6	6	8.5	3.5	20秒～6分
実施例7	7	8.0	3.5	20秒～6分
実施例8	8	8.0	3.5	20秒～6分
実施例9	9	8.0	3.5	20秒～6分
実施例10	10	8.0	3.5	20秒～6分
比較例1	11	7.0	3.0	50秒～6分
比較例2	12	4.5	4.5	10秒～2分
比較例3	13	8.5	3.0	1分～7分
比較例4	14	5.5	4.5	50秒～4分
比較例5	15	5.0	4.5	50秒～4分

【0052】実施例11～14および比較例6、7
前述の実施例および比較例と同様にして作成された感光性平版印刷版を75mW空冷アルゴンレーザーで150

μmの露光量で走査露光し、前述の現像液で20秒現像した。その後、水洗し、保護ガムGU-7（富士写真フイルム（株）製）を水で2倍に希釈したガム液をスポン

ジで塗布して乾燥した。その印刷版をハイデルベルグS
OR-KZ印刷機にて印刷し、印刷物のインキ濃度が一
定になるまでの印刷枚数（ガム除去性）、耐刷力、非画

像部の汚れを評価した。結果を表3に示す。

【0053】

【表3】

表 3

	共重合体 No	ガム除去性	耐刷力	非画像部汚れ
実施例11	1	15枚	10万以上	良 好
実施例12	5	20枚	10万以上	良 好
実施例13	8	15枚	10万以上	良 好
比較例6	11	15枚	5万	汚れあり
比較例7	12	100枚以上	4万	良 好

【0054】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物は可視光領域の

活性光線に対し高感度を有し、現像性、インク着肉性、
階調性および耐刷性等の性能をバランス良く有する。